

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

XIANGLAN WU, ET AL.

Application No.:

Filed:

For: **method of preparing layered
lithium-chromium-manganese
oxides for lithium batteries**

Art Group:

Examiner:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR PRIORITY

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>DATE OF FILING</u>
Korea	10-2002-0075395	29 November 2002

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

Dated: 8/25/03

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor
Los Angeles, California 90025
Telephone: (310) 207-3800


Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

**KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number:: Korean Patent Application 2002-0075395

Date of Application:: 29 November 2002

Applicant(s): : Electronics and Telecommunications Research Institute

21 December 2002

COMMISSIONER

[Bibliography]

[Document Name]	Patent Application
[Classification]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0013
[Filing Date]	29 November 2002
[IPC]	C01G
[Title]	Synthesis of layered lithium-chromium-manganese oxides as cathode material for lithium batteries
[Applicant]	
[Name]	Electronics & Telecommunications Research Institute
[Applicant code]	3-1998-007763-8
[Attorney]	
[Name]	Youngpil Lee
[Attorney code]	9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038378-6
[Attorney]	
[Name]	Haeyoung Lee
[Attorney code]	9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038396-8
[Inventor]	
[Name]	WU, Xiang Lan
[Address]	Rm. 403, 148-7 Shinsung-dong, Yusong-gu, Daejeon-city Rep. of Korea
[Nationality]	China
[Inventor]	
[Name]	PARK, Yong Joon
[Resident Registration No.]	710210-1068817
[Zip Code]	305-345
[Address]	Rm. 202 Dasedai Jutack , Shinsung-dong, Yusong-gu Daejeon-city Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	RYU, Kwang Sun
[Resident	

Registration No.]	630901-1841210
[Zip Code]	305-762
[Address]	503-1103 Expo Apt. Jeonmin-dong, Yusong-gu, Daejeon-city Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	CHANG, Soon Ho
[Resident	
Registration No.]	580107-1001021
[Zip Code]	302-793
[Address]	208-1204 Wolpyeongjugong Apt. Wolpyeong 2-dong, Seo-gu Daejeon-city, Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	HONG, Young Sik
[Resident	
Registration No.]	660820-1951318
[Zip Code]	305-721
[Address]	108-503 Luckyhana APT. Shinsung-dong, Yusong-gu Daejeon-city, Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Request for	
Examination]	Requested
[Purpose]	We file as above according to Art. 42 of the Patent Law, request the examination as above according to Art. 60 of the Patent Law. Attorney Youngpil Lee Attorney Haeyoung Lee
[Fee]	
[Basic page]	17 Sheet(s) 29,000 won
[Additional page]	0 Sheet(S) 0 won
[Priority claiming fee]	0 Case(S) 0 won
[Examination fee]	8 Claim(s) 365,000 won
[Total]	394,000 won
[Reason for Reduction]	Government Invented Research Institution
[Fee after Reduction]	197,000 won
[Transfer of Technology]	Allowable
[Licensing]	Allowable
[Technology Training]	Allowable
[Enclosures]	
1. Abstract and Specification (and Drawings)	1 copy

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0075395
Application Number PATENT-2002-0075395

출원 년 월 일 : 2002년 11월 29일
Date of Application NOV 29, 2002

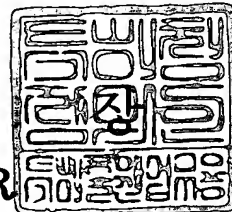
출원인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Institute



2002 년 12 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0013
【제출일자】	2002.11.29
【국제특허분류】	C01G
【발명의 명칭】	리튬 이차전지용 층상 구조의 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Synthesis of layered lithium-chromium-manganese oxides as cathode material for lithium batteries
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-038378-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-038396-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오향란
【성명의 영문표기】	WU,Xiang Lan
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 148-7 403호
【국적】	CN
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용준
【성명의 영문표기】	PARK,Yong Joon
【주민등록번호】	710210-1068817
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 126-4 다세대주택 202호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 류광선
 【성명의 영문표기】 RYU,Kwang Sun
 【주민등록번호】 630901-1841210
 【우편번호】 305-762
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 503동 1103호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 장순호
 【성명의 영문표기】 CHANG,Soon Ho
 【주민등록번호】 580107-1001021
 【우편번호】 302-793
 【주소】 대전광역시 서구 월평2동 월평주공아파트 208동 1204호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 홍영식
 【성명의 영문표기】 HONG,Young Sik
 【주민등록번호】 660820-1951318
 【우편번호】 305-721
 【주소】 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 108동 503호
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】	17 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	8 항	365,000 원
【합계】		394,000 원
【감면사유】		정부출연연구기관
【감면후 수수료】		197,000 원

【기술이전】

【기술양도】

희망

【실시권 허여】

희망

【기술지도】

희망

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

$\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ($0.1 \leq X \leq 0.5$) 조성을 가지는 리튬 이차전지용 층상 구조의 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에서는 크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$) 및 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)가 혼합된 수용액에 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액을 첨가하여 균일한 미세 침전을 형성한다. 상기 미세 침전을 연소시켜 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ($0.1 \leq X \leq 0.5$) 조성의 모체(precursor) 산화물 분말을 형성한다. 상기 모체 산화물 분말을 고온으로 가열하여 층상 구조를 가지는 산화물 분말을 형성한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

리튬 이차전지, 리튬-크롬-망간계 산화물, 층상 구조

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차전지용 층상 구조의 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법 {Synthesis of layered lithium-chromium-manganese oxides as cathode material for lithium batteries}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.

도 2는 본 발명에 따른 방법에 의하여 합성된 리튬-크롬-망간계 산화물의 XRD (power X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 방법에 의하여 합성된 리튬-크롬-망간계 산화물의 주사전자 현미경 (scanning electronic microscopy) 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 방법에 의하여 합성된 리튬-크롬-망간계 산화물의 대표적인 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 방법에 의하여 합성된 리튬-크롬-망간계 산화물의 사이클링 (cyclling) 특성을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 물질의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 α -LiFeO₂ 층상 구조를 가지는 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

- <7> 종래, 리튬-망간계 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_{4+z}$)을 기본으로 하여 Mn의 자리에 부분적으로 Cr을 치환시켜 전기화학적 특성이 우수한 리튬-크롬-망간계 산화물 분말을 제조하려는 연구가 많이 이루어져 왔다 (미합중국 특허 제5,858,324호 등). 특히, 충상 구조의 리튬-크롬-망간계 산화물을 제조하는 데 있어서, 종래 기술에서는 값비싼 아르곤(Ar) 또는 질소(N_2) 가스 분위기에서 열처리하는 공정이 포함되어 있다. 이와 같은 종래 기술에 따른 방법으로 제조된 산화물을 사용한 리튬 이차전지에서, 방전 용량은 120 ~ 190 mAh/g 이었고 사이클링 특성도 상용화하기에 충분하지 못하였다. 그러나, 최근 Mn이 Mn^{4+} 이온 형태로 존재하는 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 을 기본으로 하여, Mn을 4가로 유지하면서 Cr^{3+} , Li^+ , Mn^{4+} 등을 $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ 가 차지하는 자리에 치환함으로써 약 200 mAh/g의 높은 방전 용량을 갖는 새로운 리튬-크롬-망간계 산화물 $[\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$)]을 합성하였다. (J. R. Dahn et al., Journal of The Electrochemical Society, 149(11), A1454-A1459, 2002)
- <8> 상기 산화물을 합성하기 위하여, 다안(Dahn) 등은 리튬염, 망간염 및 크롬염을 수용액에 녹인 후, 암모니아수 (NH_4OH)를 pH = 10이 될 때까지 첨가하여 메탈이 균일하게 혼합된 침전물을 얻고, 이를 비이커를 사용하여 130℃에서 장시간 동안 가열하여 건조시키는 방식을 사용하였다. 이와 같은 방법에 의하여 얻어진 분말로 펠렛(pellet)을 만든 후 아르곤(argon) 분위기에서 열처리하였다.
- <9> 상기의 방법에 의하면, 안정적인 전지 특성을 지닌 충상 구조의 리튬-크롬-망간계 산화물을 얻을 수는 있으나, 암모니아수 첨가시 pH 조절 과정과 산화물 모체(precursor) 분말을 형성시키는 과정이 매우 복잡하다. 또한, 값비싼 아르곤 가스를 사용하여야 하므로 제조 단가가 높아져서 저가의 대량 생산 라인에 적용하는 데에는 어려움이 따른다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <10> 본 발명의 목적은 상기한 종래 기술에서의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 낮은 제조 단가 및 간단한 공정에 의하여 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물을 대량으로 합성할 수 있으며, 리튬 이차전지의 양극 재료로 사용되었을 때 우수하고 안정적인 전지 특성을 제공할 수 있도록 높은 방전 용량을 가지는 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에서는 크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$) 및 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)가 혼합된 수용액에 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액을 첨가하여 균일한 미세 침전을 형성한다. 상기 미세 침전을 연소시켜 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 조성의 모체(precursor) 산화물 분말을 형성한다. 상기 모체 산화물 분말을 열처리하여 층상 구조를 가지는 산화물 분말을 형성한다.
- <12> 상기 모체 산화물 분말을 형성하기 위하여, 상기 미세 침전으로부터 과량의 수분이 제거되도록 상기 미세 침전을 가열한다. 그 후, 상기 가열된 미세 침전을 핫플레이트에서 가열하여 연소시킨다. 이 때, 미세 침전을 티타늄 호일에 코팅한 상태에서 연소시킨다.
- <13> 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에서는 상기 모체 산화물 분말을 열처리하기 위하여, 먼저 상기 모체 산화물 분말을 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 의 범위에서 선택

되는 제1 온도로 1차 열처리한다. 상기 1차 열처리된 산화물 분말을 분쇄한 후, 상기 1차 열처리된 산화물 분말을 상기 제1 온도보다 높은 제2 온도로 2차 열처리한다. 상기 2차 열처리는 공기중에서 행해지며, 상기 제2 온도는 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내에서 선택된다. 상기 산화물 분말을 2차 열처리한 후 급속 냉각시킨다.

<14> 본 발명에 따르면 낮은 제조 단가 및 간단한 공정에 의하여 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물을 대량으로 합성할 수 있으며, 본 발명에 따른 방법에 의하여 얻어진 리튬-크롬-망간계 산화물은 높은 방전 용량을 가지므로 리튬 이차 전지의 양극 물질로 사용할 때 우수한 전기화학적 특성을 얻을 수 있다.

<15> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<16> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.

<17> 도 1을 참조하면, 먼저 크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$)와, 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)가 혼합된 제1 수용액을 제조한다 (단계 10). 이를 위하여, 크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$)와 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 조성비에 맞게 증류수에 용해시킨다.

<18> 그 후, 상기 제1 수용액에 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액을 첨가하여 균일(homogeneous)한 미세 침전(fine precipitation)을 형성한다 (단계 20). 이 때, 상기 제1 수용액에 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액을 조성비에 맞게 첨가하면서 계속 교반

(stirring)한다. 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액의 조성비는 문헌 (J. R. Dahn et al., Journal of The Electrochemical Society, 149(11), A1454-A1459, 2002)에 제시되어 있는 바와 같이 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ 으로 표시되며, 여기서 X의 범위는 $0.1 \leq X \leq 0.5$, 바람직하게는 $0.1 \leq X \leq 0.2$ 로 한다. X가 0.1 이하인 경우에는 오토소름빅 상(orthorhombic phase)을 가진 산화물이 형성되어 방전이 2 스텝(two step)으로 진행된다. 또한, X가 0.5 이상으로 커지면 전지의 방전 용량이 상대적으로 작아진다.

<19> 단계 20에서 제조된 상기 미세 침전을 가열하여 다공성이 큰 모체 산화물 분말을 제조한다 (단계 30). 보다 상세히 설명하면, 먼저 상기 미세 침전을 가열하여 상기 미세 침전으로부터 과량의 수분을 제거한 후, 얻어진 결과물을 티타늄(titanium) 호일에 코팅하여 핫플레이트(hot plate)에서 가열한다. 이 때, 상기 미세 침전으로부터 수분이 제거되면서 발화가 일어나게 된다. 이 발화는 침전 내에 포함되어 있는 아세테이트기(-COOH)의 작용에 의한 것이다. 연소 과정을 거치면서 분말들은 기체 발생에 의해 다공성이 큰 모체(precursor) 산화물 분말을 형성한다.

<20> 단계 30에서 얻어진 모체 산화물 분말을 약 650 ~ 700℃의 범위 내에서 선택되는 제1 온도(T_1)로 약 3시간 동안 1차 열처리한다 (단계 40). 상기 1차 열처리에 의하여 상기 모체 산화물 분말에 남아 있는 유기 물질이 완전히 제거되고, 상기 모체 산화물 분말의 구조가 부분적으로 층상 구조로 변화된다.

<21> 상기 1차 열처리된 산화물 분말을 분쇄시킨 후 (단계 50), 상기 분쇄된 산화물 분말을 공기중에서 상기 제1 온도(T_1) 보다 높은 제2 온도(T_2)로 약 12시간 이상 2차 열처리하고 (단계 60), 급속 냉각(quenching)시킨다 (단계 70). 상기 2차 열처리시의 제2 온도(T

2)는 약 900 ~ 1000℃의 범위 내에서 선택된다. 상기 2차 열처리에 의하여 상기 산화물은 α -LiFeO₂ 크리스탈 입자로 변화되어 완전히 층상 구조를 가지는 단일상(single phase)으로 된다.

<22> 이하, 본 발명의 제조 방법에 따라 리튬-크롬-망간계 산화물을 합성한 구체적인 합성예에 대하여 설명한다.

<23> 합성예

<24> 크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 및 리튬 하이드록사이드 (LiOH)를 조성비에 맞추어 각각 증류수에 용해시켰다. 여기서, 합성하고자 하는 산화물의 조성에 따라 사용된 시약들의 질량은 다음과 같았다.

<25> (1) 조성이 $\text{Li}_{1.27}\text{Cr}_{0.20}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ 인 경우, LiOH 10.84g, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 26.39g, $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$ 8.67g.

<26> (2) 조성이 $\text{Li}_{1.28}\text{Cr}_{0.15}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 인 경우, LiOH 10.96g, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 28.22g, $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$ 6.45g.

<27> (3) 조성이 $\text{Li}_{1.30}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$ 인 경우, LiOH 11.13g, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 29.71g, $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$ 4.33g.

<28> 시약들을 용해시키는 증류수는 각 시약들을 충분히 용해시킬 수 있는 양이면 된다. 상기 표시된 바와 같은 산화물 조성에 따른 시약들의 각 사용된 질량에 대하여 리튬 하이드록사이드(LiOH)를 용해시키기 위하여 약 70 ml의 증류수가 필요하고, 크롬 아세테이트 및 망간 아세테이트 시약을 용해시키는 데에는 약 60 ml의 증류수가 적당하다. 상온

에서 교반(stirring)하면서 리튬 하이드록사이드 수용액을 크롬 아세테이트와 망간 아세테이트를 포함한 수용액에 천천히 첨가하였다. 그 결과, 솜털 형상의 미세 침전(fine precipitation)이 형성되었다.

<29> 상기 미세 침전을 티타늄 호일에 위에서 가열하여 수분을 제거하였다. 이 때, 약한 발화가 일어났다. 이 발화는 상기 미세 침전에 포함되어 있는 아세테이트기(-COOH)의 연소 작용에 의한 것이다. 이와 같은 연소 과정에서 기체가 발생하면서 다공성이 큰 모체(precursor) 산화물 분말이 형성되었다. 형성된 모체 산화물 분말을 700℃의 온도로 3 시간 동안 1차 열처리하였다. 상기 1차 열처리 후 얻어진 결과물을 분쇄하고, 다시 공기 (air) 분위기에서 900℃의 온도로 12시간 이상 열처리한 후 급속 냉각(quenching)하여 원하는 α -LiFeO₂ 상(phase)의 산화물을 형성시켰다.

<30> 도 2는 상기 합성예에서 형성된 리튬-크롬-망간계 산화물의 XRD (X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 것이다. 도 2의 평가에 사용된 물질의 조성은 Li_{1.27}Cr_{0.20}Mn_{0.53}O₂ (x = 0.20)이었다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 종래 기술에 따라 암모니아수법을 사용하여 제조된 Li[Cr_xLi_(1/3-x/3)Mn_(2/3-2x/3)]O₂ (x = 1/3)의 경우와 동일한 XRD 패턴을 관찰할 수 있었다.

<31> 도 3은 상기 합성예에서 제조된 Li_{1.27}Cr_{0.20}Mn_{0.53}O₂ (x = 0.20) 조성을 가지는 리튬-크롬-망간계 산화물의 주사전자현미경 (scanning electronic microscopy) 사진이다. 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 산화물은 잘 분리된 미세한 육각고갈(hexagonal) 입자들로 형성되어 있다.

- <32> 도 4는 상기 합성예에서 제조된 리튬-크롬-망간계 산화물의 충방전 특성을 나타낸 것이다. 도 4에 나타낸 측정 결과를 얻기 위하여 상기 합성예에서 얻어진 산화물 분말 85중량%, 도전제 7.5 중량%, 및 바인더 7.5 중량%를 혼합하여 양극 판을 제조한 후 일정 압력을 가하였다. 전해질로는 EC:DMC = 1:1로 혼합된 용매에 LiPF_6 염이 1M 용해된 것을 사용하였으며, 음극으로는 리튬 호일을 사용하였다.
- <33> 도 5는 상기 합성예에서 제조된 리튬-크롬-망간계 산화물의 사이클링(cycling) 특성을 나타낸 그래프이다.
- <34> 충방전 전류 밀도를 12 mA/g으로 하여 2.0 ~ 4.9 V 범위에서 충방전 시켰을 때 약 258 mAh/g의 초기 방전 용량을 20 사이클링 이상 유지시켰다. 이는 종래 기술에 따른 리튬 이차 전지용 양극 물질에 비하여 훨씬 우수한 사이클링 특성을 나타내는 것이며, 방전 용량도 매우 크다.

【발명의 효과】

- <35> 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에서는 크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$) 및 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)가 혼합된 수용액에 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액을 첨가하여 균일한 미세 침전을 형성한 후, 상기 미세 침전을 연소시켜 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ($0.1 \leq X \leq 0.5$) 조성의 모체(precursor) 산화물 분말을 형성하고, 상기 모체 산화물 분말을 가열하여 층상 구조를 가지는 산화물 분말을 형성한다.

<36> 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법에서는 기존의 LiMnO_2 층상 구조 또는 LiMn_2O_4 스핀넬(spinel) 구조의 리튬-망간계 산화물과는 다른 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 층상 구조의 리튬-크롬-망간계 산화물을 형성한다. 본 발명에 따른 방법에서는 종래 기술에서와 같은 pH 조절 과정, 또는 오버나이트(overnight) 가열하여 산화물 모체(precursor) 분말을 형성시키는 과정 등 복잡하고 시간이 많이 소요되는 과정을 거치지 않으며 아르곤과 같은 고가의 가스를 사용하지 않으므로, 그 제조 과정이 간단하고 제조 단가가 저렴하다. 또한, 다공성 모체 산화물을 900°C 의 고온에서 12시간 이상 열처리함으로써, 안정적인 층상 구조를 가지는 리튬-크롬-망간계 모체 산화물을 형성할 수 있다. 상기 미세 침전은 단순히 리튬 하이드록사이드 수용액을 조성비에 적합하게 망간 아세테이트 및 크롬 아세테이트 수용액에 첨가한 후 교반(stirring)하여 얻어지는 것으로서, 그 제조 과정이 매우 간단하다. 또한, 미세 침전의 가열 과정에서 미세 침전에 포함되어 있는 아세테이트기($-\text{COOH}$)의 연소 반응으로 인하여 다공성 산화물 분말을 형성하므로, 열처리시 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 양극 재료를 합성할 수 있다. 또한, 산화물 제조 과정에서 연소에 의한 기체 발생으로 인하여 다공성이 큰 모체 분말을 얻게 되며, 그 결과 고온에서의 합성 반응이 쉽게 일어나게 한다.

<37> 따라서, 본 발명에 따른 방법에 의하면 리튬-크롬-망간계 산화물을 저렴한 단가로 대량 생산할 수 있으며, 본 발명의 방법에 의하여 제조된 리튬-크롬-망간계 산화물은 높은 방전 용량을 가지므로 리튬 이차 전지의 양극 물질로 사용할 때 우수한 전기화학적 특성을 얻을 수 있다.

<38> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

크롬 아세테이트 하이드록사이드 ($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7$) 및 망간 아세테이트 테트라하이드레이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)가 혼합된 수용액에 리튬 하이드록사이드(LiOH) 수용액을 첨가하여 균일한 미세 침전을 형성하는 단계와,

상기 미세 침전을 연소시켜 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]_{10}\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 조성의 모체(precursor) 산화물 분말을 형성하는 단계와,

상기 모체 산화물 분말을 열처리하여 층상 구조를 가지는 산화물 분말을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 모체 산화물 분말을 형성하는 단계는

상기 미세 침전으로부터 과량의 수분이 제거되도록 상기 미세 침전을 가열하는 단계와,

상기 가열된 미세 침전을 핫플레이트에서 가열하여 연소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 미세 침전을 핫플레이트에서 가열하는 단계는 상기 미세 침전을 티타늄 호일에 코팅한 상태에서 행해지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 모체 산화물 분말을 열처리하는 단계는

상기 모체 산화물 분말을 650 ~ 700℃의 범위에서 선택되는 제1 온도로 1차 열처리하는 단계와,

상기 1차 열처리된 산화물 분말을 상기 제1 온도보다 높은 제2 온도로 2차 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

상기 제2 온도는 900 ~ 1000℃의 범위 내에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

【청구항 6】

제4항에 있어서,

상기 2차 열처리를 행하기 전에 상기 1차 열처리된 산화물 분말을 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법

【청구항 7】

제4항에 있어서,

상기 2차 열처리는 공기중에서 행해지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

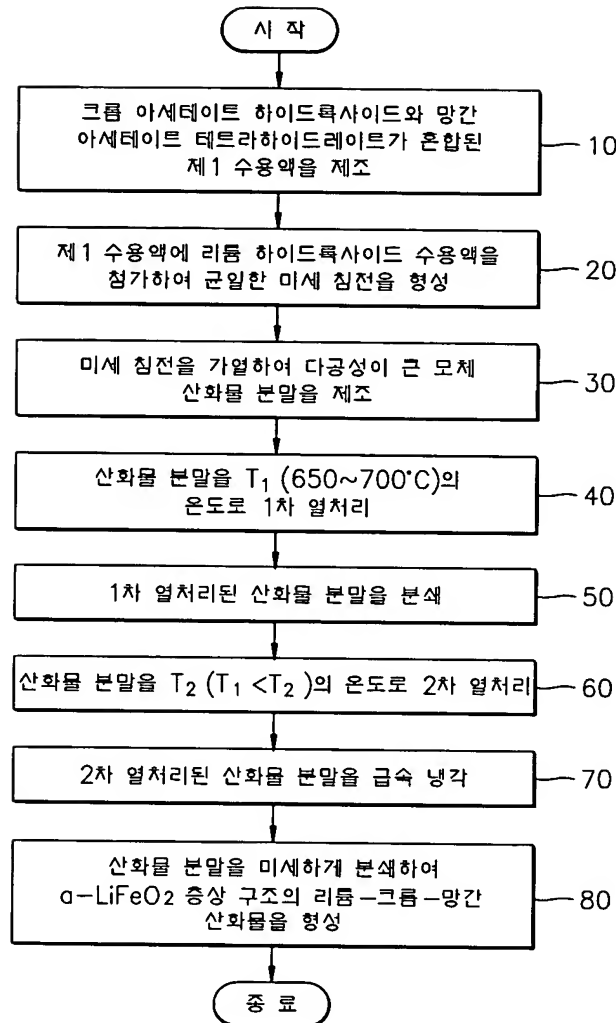
【청구항 8】

제4항에 있어서,

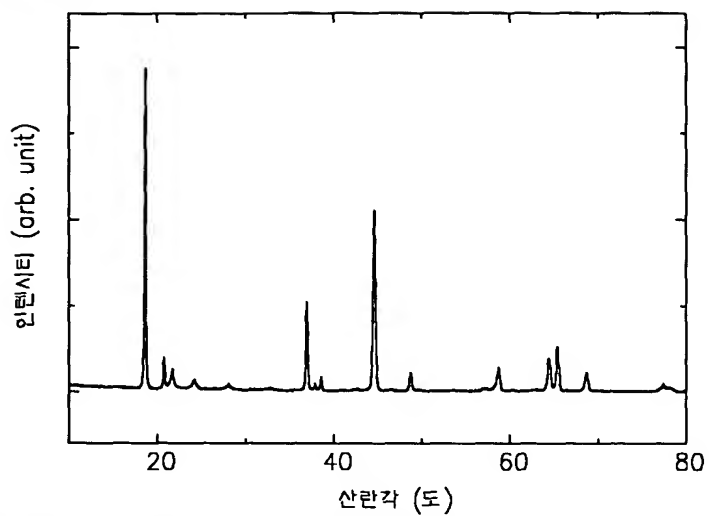
상기 2차 열처리된 산화물 분말을 급속 냉각시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 리튬-크롬-망간계 산화물의 제조 방법.

【도면】

【도 1】



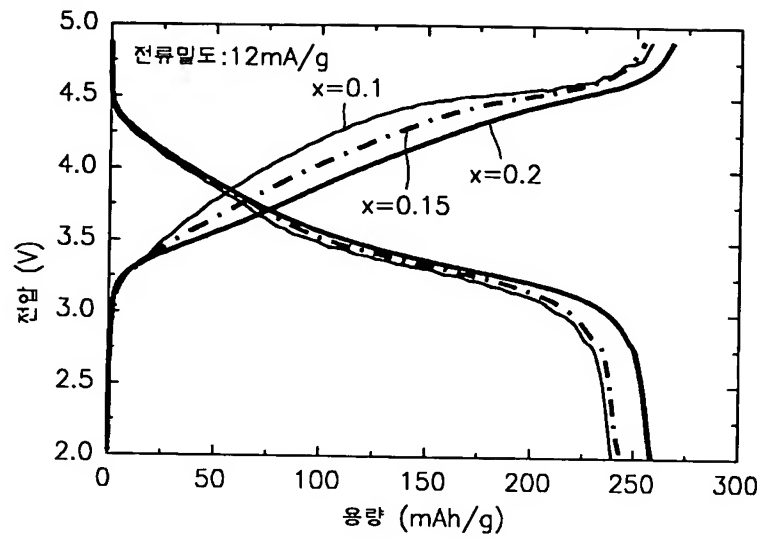
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

